

(51)Int.Cl.⁷識別記号F Iテマコード* (参考)
G 0 1 N 27/409G 0 1 N 27/58B
27/4127/463 2 5 J

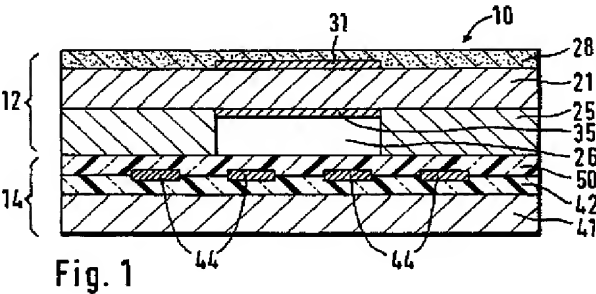
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 14 頁)

(21)出願番号	特願平10－530441	(71)出願人	ローベルト ボツシユ ゲゼルシヤフト ミット ベシユレンクテル ハフツング ドイツ連邦共和国 D－70442 シュツツ トガルト ポストファッハ 300220
(86) (22)出願日	平成9年11月29日(1997.11.29)	(72)発明者	ハンスーマルティン ヴィーデンマン ドイツ連邦共和国 D－70195 シュツツ トガルト ブルックナーシュトラーセ 20
(85)翻訳文提出日	平成10年9月14日(1998.9.14)	(72)発明者	ハラルト ノイマン ドイツ連邦共和国 D－71665 ファイヒ ンゲン レーメンシュトラーセ 29／1
(86)国際出願番号	P C T／D E 9 7／0 2 7 9 2	(72)発明者	カールーハインツ ホイスナー ドイツ連邦共和国 D－71229 レオンベ ルク ダックスヴェーク 10
(87)国際公開番号	W O 9 8／3 0 8 9 4	(74)代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外3名)
(87)国際公開日	平成10年7月16日(1998.7.16)		
(31)優先権主張番号	1 9 7 0 0 7 0 0 . 7		
(32)優先日	平成9年1月13日(1997.1.13)		
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		
(81)指定国	E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), J P, K R, U S		

(54)【発明の名称】 センサ素子及びその製造法

(57)【要約】

殊に内燃機関の排ガス中の酸素含量の測定のための小板状のセンサ素子（10）が提案されている。このセンサ素子（10）は、少なくとも1個の酸素イオン導通固形電解質を有する測定セル（12）及び加熱素子（14）を有しており、この場合、測定セル（12）及び加熱素子（14）は、電気絶縁層（50）を介して互いに接続している。絶縁層（50）の材料は、少なくとも1種の結晶性非金属性材料及び少なくとも1種のガラス形成材料からなり、この場合、センサ素子（10）の焼結の際に結晶性非金属性材料で充填された釉が形成される。



【特許請求の範囲】

1. 少なくとも1個の測定セル及び少なくとも1個の加熱素子を有し、該測定セル及び該加熱素子が電気絶縁層を介して結合している、内燃機関の排ガス中の酸素含量を測定するためのセンサ素子において、絶縁層（50）の材料が、少なくとも1種の結晶性非金属材料及び少なくとも1種のガラス形成材料からなり、センサ素子の焼結の際に、結晶性非金属材料で充填された釉を形成することを特徴とするセンサ素子。
2. 結晶性非金属材料が、 Al_2O_3 、Mgスピネル、フォルステライト又は前記の物質の混合物である、請求項1に記載のセンサ素子。
3. ガラス形成材料が、アルカリ土類ケイ酸塩ガラスである、請求項1に記載のセンサ素子。
4. アルカリ土類ケイ酸塩ガラスが、バリウム－アルミニウム－ケイ酸塩ガラスである、請求項3に記載のセンサ素子。
5. バリウムが、30原子%まで、ストロンチウムによって置換されている、請求項4に記載のセンサ素子。
6. 測定セル（12）の固形電解質体が、部分的に安定化された ZrO_2 からなる、請求項1に記載のセンサ素子。
7. 粗製物質混合物中で、結晶性非金属材料が、固体含量に対して少なくとも50重量%である、請求項1に記載のセンサ素子。
8. 請求項1から7までのいずれか1項に記載のセンサ素子を製造するための方法において、絶縁層（50）の製造のために、粉末混合物20～70重量%、溶剤20～70重量%、可塑剤1～15重量%、バインダ1～15重量%からなるペーストを製造し、この場合、粉末混合物は、結晶性非金属材料とガラス形成材料とから形成されており、該ペーストを、絶縁層の製造のために、抵抗ヒーターを備えた支持体シートの上に印刷し、加熱素子及び測定セルを有する層システムを製造し、該層システムを、少なくともガラス形成材料の融点に相応する温度で焼結させることを特徴とする、請求項1から7までのいずれか1項に記載のセンサ素子の製造法。

9. 粉末混合物中の結晶性非金属材料を、少なくとも50重量%に調節する、請求項8に記載の方法。

10. 結晶性非金属材料の粉末を、 $d_{50} < 0.40 \mu\text{m}$ の粒子の細度に調節する、請求項8に記載の方法。

11. 結晶性非金属材料の粉末を、 $d_{90} < 0.50 \mu\text{m}$ の粒度分布の狭い範囲に調節する、請求項8に記載の方法。

12. 焼結温度が1250℃である、請求項8に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

センサ素子及びその製造法

公知技術水準

本発明は、独立請求項の概念によるセンサ素子及びその製造法から出発している。ドイツ連邦共和国特許出願公開第4342731号明細書の記載から、管状センサ素子の外側に延びる導電帯が、電気絶縁層により覆われており、結晶性非金属材料とガラス形成材料との混合物から形成されており、この場合、加熱の際に、結晶性非金属材料で充填された釉が生じる、いわゆる指形の管状センサ素子を有するガスセンサが公知である。

更に例えば、ドイツ連邦共和国特許第2907032号（米国特許第4294679号）明細書の記載から、測定セルが Al_2O_3 絶縁層を介して抵抗加熱素子に接続している、ガス中の酸素含量を測定するための平面センサ素子は公知である。 Al_2O_3 からなるセラミック熱絶縁体は、電気絶縁されており、 Al_2O_3 及び隣接する ZrO_2 固形電解質層の種々の焼結収縮及び種々の熱膨張係数の補償のために焼結して多孔質にして使用している。しかしながら、これには、排ガスからのガス状成分及び液状成分が、多孔質の絶縁層を

通って標準環境の中に拡散し、これによって測定信号が損なわれるという欠点がある。更に、排ガスの成分が抵抗ヒーターに達し、該抵抗ヒーターを損なうことがある。

本発明の利点

請求項1に記載の顕著な特徴を有する本発明によるガスセンサには、絶縁層が気密であり、良好な電気絶縁能、固形電解質セラミックとの良好な付着性及び良好な熱伝導率を有しているという利点がある。良好な付着性は、殊に、絶縁層の材料の焼結収縮がほぼ固形電解質セラミックの材料の焼結収縮に相応することによって生じている。絶縁層及び固形電解質シートの異なる熱膨張率により絶縁層中に生じる圧応力は、ガラス層の可塑化挙動により可塑的成形によって部分的に削減され、かつ固形電解質セラミックとの境界面の上に均一に分布させられている。これによって、亀裂を開始する局所的な応力のピークが回避されている。こ

の場合、使用されたガラスは、1250℃の焼結温度を下回る温度で可塑化を開始する。センサ素子の製造法で使用した粉末混合物は、特に好適であることが判明した。粉末混合物を用いて製造したペーストは、気密の絶縁層のスクリーン印刷に特に適している。

従属請求項の中に記載された手段によって、本発明のセンサ及び本発明の方法の有利な態様及び改善が可

能である。結晶性非金属材料として、 $d_{50} < 0.40 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 を使用する場合に、気密性、電気絶縁効果、強度及び熱伝導率について特に良好な性質が得られている。絶縁層の気密性は、粒度分布 $d_{90} < 1 \mu\text{m}$ の狭い範囲を使用する場合には、付加的に改善されている。前記の粒子の微細度及び粒度分布とともに、従来のセラミック層よりも2倍から4倍を上回る高い気密性が達成される。この場合、 d_{50} で、質量含量に対する平均粒度を示し、 d_{90} は、質量含量に対して90%がより微細であるか又は等しい粒度を示している。以下の表の材料B及びCに記載の粒子の微細度及び粒度分布の選択によって、焼結温度を約1600℃から1250℃に低下させることができる。この場合、使用したガラス形成材料の融点が、焼結温度の限界と見なされ、これにより、結晶性非金属材料、例えば Al_2O_3 で充填された釉が形成される。ヒーター絶縁体に特に好適な絶縁層は、粗製物質混合物中の結晶性非金属材料60重量%の含量及びガラス形成材料40重量%の含量により達成されている。

図面

本発明の実施例は、図中に示されており、以下の記載においてより詳細に説明してある。図1は、センサ素子の排ガス側の部分を通る横断面図を示し、図2は、図1によるセンサ素子の層系の分解図を示している

。

実施例

図1及び図2中に記載された小板状のセンサ素子10は、電気化学的測定セル12及び加熱素子13を有している。測定セル12は、例えば測定ガス側の大き

な面22及び参照ガス側の大きな面23を有する第一の固形電解質シート21並びに第二の固形電解質シート25とその中に統合された参照通路26を有している。測定ガス側の大きな面22の上には、導電帯32及び第一の接点33を有する測定電極31が配置されている。第一の固形電解質シート21の参照ガス側の大きな面23の上には、導電帯36を有する参照電極35が存在している。第一の固形電解質シート21の中には、更に貫通接続部38が設けられており、該貫通接続部を、参照電極35の導電帯36が、測定ガス側の大きな面積22に導通している。第一の接点33とともに、大きな面22の上には、第二の接点39が存在しており、これは、貫通接続部38と接続されており、これにより、参照電極35のための接触位置が形成されている。測定電極31は、多孔性の保護層28で覆われている。

加熱素子14は、例えばこの実施例の場合には、2つの固形電解質シート21、25の材料からなる外側の大きな面43と内側の大きな面43'を有する支持

体シート41を有している。支持体シート41の内側の大きな面43'の上には、外側の絶縁層42が載置されている。外側の絶縁層42の上には、メアンダー状の熱伝導体45及び2個の接続導線46を有する抵抗ヒーター44が存在している。外側の絶縁層42及び支持体シート41は、それぞれ2個の1列になって互いに延びる熱貫通接続部48を有しており、これらは、2個の接続導線46から支持体シート41の外側の大きな面に向かって通じている。支持体シート41の外側の大きな面43の上には、2個の熱貫通接続部49が配置されており、これらは、熱貫通接続部48と接続している。

抵抗ヒーター44の上には、内側の絶縁層50が存在している。内側の絶縁層50の大きな面は、第二の固形電解質シート25の大きな面と接続している。これによって、加熱素子14は、内側の絶縁層50を介して、測定セル12と熱的に接続している。

2個の固形電解質シート21及び25並びに支持体シート41は、例えば5モル%の Y_2O_3 で部分的に安定化された ZrO_2 からなる。電極31、35、導電帯32、36、貫通接続部38並びに接点33、39は、例えば白金サーメット

からなる。抵抗ひーたのための材料としては、この実施例の場合には、同様に白金サーメットを使用しているが、この場合、導線46のオームの抵抗は、熱伝導体45のものよりも小さく

なるよう選択されている。

絶縁層42及び50の製造のために、以下の組成：

粉末混合物	50重量%
有機溶剤	40重量%
有機可塑剤	5重量%
有機バインダ	5重量%

を有するスクリーン印刷用ペーストを製造する。

この場合、前記の組成は、以下のように変動してもよい：

粉末混合物：	20～70重量%
溶剤：	20～70重量%
可塑剤：	1～15重量%
バインダ：	1～15重量%。

溶剤としては、例えばヘキサノール、可塑剤としては、例えばフタレート及びバインダとしては、例えばポリビニルブチラルを使用する。

組成物質成分は、適当な混合装置中、例えばボールミル、3ローラー工具により均一にされ、スクリーン印刷できるペーストにされる。

粉末混合物は、例えば固有焼結活性を有する Al_2O_3 （バン土）及びガラス形成材料、例えばアルカリ土類ケイ酸塩ガラスからなる。アルカリ土類ケイ酸塩ガラスとしては、例えばBa-A1ケイ酸塩を使用する。バリウムは、30原子%までがストロンチウムによって置換されていてもよい。

アルカリ土類ケイ酸塩ガラスは、予め溶融したガラスフリットとしてか又はガラス相粗製物質混合物として導入することができる。材料混合物は、導電性の不純物を、最大で1重量%まで含有していてもよい。これは、特に Na_2O 、 K_2O 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Cu_2O 等の半導体酸化物が該当する。多くの場合、市販

の粗製物質中の導電性の不純物の含量は、0.2重量%を下回っている。

バン土を、粉末混合物の焼結の際にバン土で充填された釉の形成のために必要である焼結温度で、バン土自体だけで、少なくとも95%の相対焼結密度になる焼結活性を示すように選択した。この種のバン土は、以下の表によれば、バン土B及びCである。この表は、3種の異なるバン土A、B及びCのについて、 g/cm^3 での実際の焼結密度 ρ_s 及び%での相対焼結密度 ρ_s/ρ_{th} を示している。

パラメータ	バン土 A	バン土 B	バン土 C
粒度：	0.45	0.34	0.20...
$d_{50}(\mu m)$	1.6..	0.50	0.30
$d_{90}(\mu m)$	2.6		0.30... 0.40
焼結活性：			
$\rho_s = 3.80 g/cm^3$ についての $t_s(^\circ C)$	1490	1330	1280
$\rho_s/\rho_{th} = 95\%$			
$t_s = 1400^\circ C$ についての $\rho_x(g/cm^3)$	3.43	3.90	3.96
空気中で2時間後の $\rho_s/\rho_{th}(\%)$	85.7	97.5	99.0

結晶性非金属材料としては、バン土B又はCとともに、Mgスピネル、フォルステライト又はこれらの混合物を使用することができる。また、バン土B又はバン土Cとの粉末混合物に、他の結晶性材料、例えばMgスピネル、フォルステライト又はこれらの混合物を添加することも考えられる。しかしながら、前記の結晶性非金属材料は、少なくとも95%の相対焼結密度になるような焼結活性を示さなければならない。

例 1：

粉末混合物の組成：

バン土B又はC 60重量%（表を見よ）、Ba-A1ケイ酸塩ガラス粉末（BaO 53重量%、Al₂O₃ 5重量%、SiO₂ 42重量%、比表面積5 m²/g）、絶縁抵抗>1 kΩ。

この粉末混合物を、90%のAl₂O₃粉砕球を用いるボールミル中で、2時間均一にし、かつ粉砕する。この後、水性泥漿を、バン土とBa-A1ケイ酸塩ガラスとからなる組成物質混合物500g、蒸留水500ml及び10%のポリビニルアルコール水溶液25mlを用いて調製する。前記泥漿を、90%のAl₂O₃粉砕球を用いるボールミル中で、1.5時間の粉砕時間で粉砕した。

例 2：

この実施例は、Ba-A1ケイ酸塩ガラス粉末40重量%の代わりに、以下の組成：

Ba-A1ケイ酸塩ガラス粉末	38重量%、
カオリン	1重量%、
炭酸バリウム（BaCO ₃ 、化学的に純粋）	1重量%、
絶縁抵抗	>1 kΩ

を選択することによって、例1中の粉末混合物とは異なっている。

例 3：

粉末混合物の組成は、Ba-A1ケイ酸塩ガラス粉末の代わりに、以下の成分：

カオリン	11重量%、
石英（SiO ₂ 99%）	34重量%、
BaCO ₃ （化学的に純粋）	55重量%
からなるか焼物	40重量%

を使用することによって例1とは異なっている。

この成分を、90%のAl₂O₃粉砕球を用いるボールミル中で2時間粉砕し、かつコランダムカプセル中の粉砕物として酸化雰囲気中、1000℃で2時間か焼し、引き続き、新たに上記のようにして粉砕する。

絶縁抵抗 $> 1 \text{ k } \Omega$ 。

例 4：

粉末混合物の組成は、以下のように、例 1 及び例 3 とは異なっている：

バン土 70 重量% 及び か焼物 30 重量%、

絶縁抵抗 $> 1 \text{ k } \Omega$ 。

例 5：

例 4 と同様ではあるが、しかし、バン土の代わりに、部分的に安定化された ZrO_2

70 重量% 及び MgO (35% の単斜) 3.5 重量%、

比表面積 $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、

絶縁抵抗 $> 60 \text{ k } \Omega$ を用いる。

例 6：

例 3 と同様ではあるが、しかし、

バン土 50 重量%、

か焼物 50 重量%、

絶縁抵抗 $> 1 \text{ k } \Omega$ を用いる。

例 7：

例 3 と同様ではあるが、しかし、

バン土 85 重量%、

か焼物 15 重量%、

絶縁抵抗 $> 500 \text{ k } \Omega$ を用いる。

例 8：

組成は、例 7 に相応するが、この場合、バン土は、以下の成分：

Al_2O_3 99.3%、 Na_2O 0.3%、

比表面積 $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$

絶縁抵抗 $> 300 \text{ k } \Omega$ を含有している。

例 9：

組成は、例 3 に相応するが、しかし、バンドの代わりに以下の成分：

Mg スピネル粉末 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 60 重量% 及

び < 0.5 重量%の遊離 MgO 及び < 0.1 重量% Na_2O)

比表面積 $8\text{ m}^2/\text{g}$

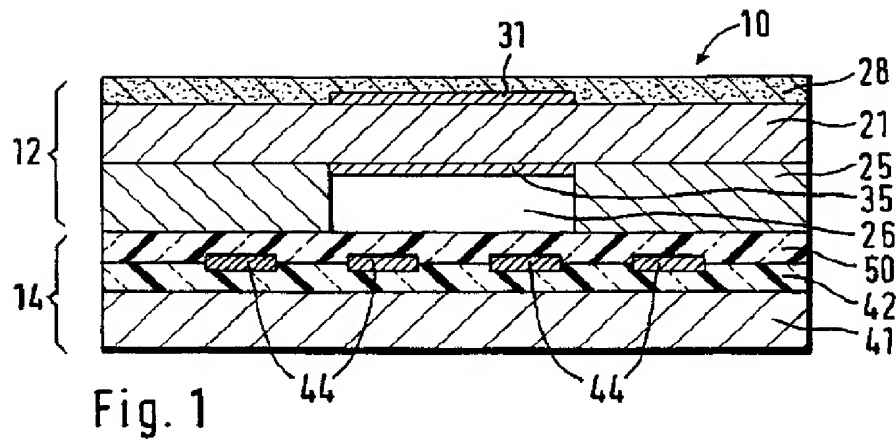
絶縁抵抗 $> 1\text{ m}\Omega$ を使用する。

図1及び図2に記載のセンサ素子10のための層系の製造のために、まず、調製されたペーストをスクリーン印刷を用いて焼結されていないセラミック支持体シート41の上に塗布する。この後、絶縁層42の上に、抵抗ヒーター44を自体公知のサーメットペーストを用いて同様にスクリーン印刷により印刷する。この場合、予め絶縁層42中に残してあり、かつ支持体シート41中に組み込まれた貫通接続部48を仕上げる。次に、抵抗ヒーター44の上に、内側の絶縁層50を、同様にスクリーン印刷技術により塗布する。か焼後に存在していなければならない絶縁層42、50の層厚を、スクリーン印刷工程の回数及び／又はスクリーン印刷パラメータ及びペースト特性（粘度等）の適当な選択によって調節する。本発明の実施例の場合には、焼結した状態で、外側の絶縁層42は、層厚 $18\text{ }\mu\text{m}$ 及び内側の絶縁層50は、同様に層厚 $18\text{ }\mu\text{m}$ を有している。

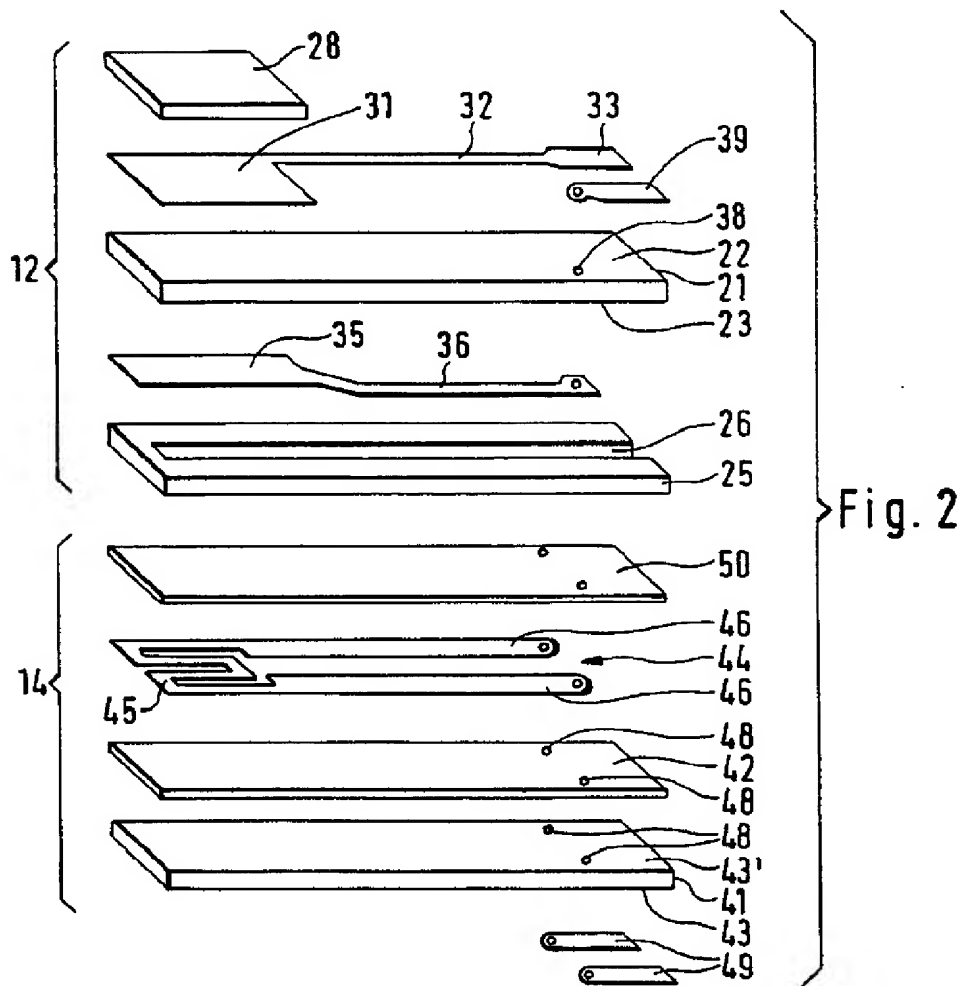
こうして製造された加熱素子41を、次に、同様にして印刷技術を用いて製造される測定セル12と一緒に積層させ、引き続き、焼結過程で約 1400°C で同

時焼結させる。焼結温度で、層系のセラミック成分及び金属成分を焼結させる。この場合、絶縁ペーストから、ガラス形成材料の溶融及び結晶性成分の焼結によって気密の電気絶縁層42及び50が生じる。

【図1】



【図2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.
PCT/DE 97/02792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G01N27/407

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 395 (P-1260), 7 October 1991 & JP 03 158751 A (MATSUSHITA)	1
A	see abstract	1-12
Y	DE 29 07 032 A (ROBERT BOSCH) 28 August 1980	1
A	cited in the application see page 8, paragraph 2 - page 10, paragraph 1; figure 1 see abstract	1-12
A	DE 43 42 731 A (ROBERT BOSCH) 2 February 1995	1-12
	cited in the application see column 5, line 31 - line 62; figure 1 see abstract	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 1998

Date of mailing of the international search report

21/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kempf, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No
PCT/DE 97/02792

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2907032 A	28-08-80	FR 2449887 A	19-09-80
		JP 1488720 C	23-03-89
		JP 55116248 A	06-09-80
		JP 63036461 B	20-07-88
		US 4334974 A	15-06-82
DE 4342731 A	02-02-95	BR 9407098 A	03-09-96
		CN 1128565 A	07-08-96
		WO 9504273 A	09-02-95
		FR 2708345 A	03-02-95
		GB 2294330 A, B	24-04-96
		JP 9500729 T	21-01-97
		US 5670032 A	23-09-97